

Серова Людмила Викторовна

**ФОРМИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОУСТОЙЧИВОЙ
СТРУКТУРЫ КОРУНДОПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ
ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШЕЙ**

**Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Екатеринбург - 2011

Научный руководитель доктор технических наук, профессор
Кашеев Иван Дмитриевич

Ведущая организация 620219 г. Екатеринбург ул. Гагарина 14
ОАО « Уральский институт металлов»

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке УрФУ.

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Л. Ф. ЯМЩИКОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Металлургическое производство представляет собой производственный процесс, включающий выплавку стали, разливку в сталеразливочные ковши, внепечную обработку стали в сталеразливочных ковшах на установках «печь-ковш» и в «вакууматоре». Огнеупорные футеровки ковшей подвергаются агрессивному физико-химическому воздействию металла и шлака при процессах вакуумно-кислородного рафинирования (VOR), азотно-кислородного обезуглероживания (AOD), вакуумно-дугового переплава (VAR), циркуляционного вакуумирования (RH), электродугового индукционного перемешивания сталей.

Особо агрессивными по отношению к огнеупорам являются шлаки, образующиеся при выплавке сталей из ванадийсодержащего чугуна. Имеющиеся в шлаке оксиды ванадия разлагаются с выделением свободного кислорода, окисляющего углеродную составляющую огнеупоров, и образуют с оксидами огнеупоров (MgO , Al_2O_3 , CaO) легкоплавкие эвтектики. Сталеразливочные ковши фактически являются реакторами для ведения технологических операций. В этих условиях резко возросла значимость огнеупорной футеровки.

В промышленной практике высокоразвитых стран наблюдается заметная ориентация на все большее использование в футеровках сталеразливочных ковшей оксидоуглеродистых огнеупоров (периклазоуглеродистых, корундоуглеродистых, шпинельноуглеродистых). Повышенные расходы, связанные с изготовлением и ремонтами футеровок ковшей, свидетельствуют о необходимости повышения ресурса службы огнеупоров.

Одним из актуальных направлений в повышении стойкости футеровок ковшей являются исследования, направленные на формирование фазового состава, и создание тонкокапиллярной структуры оксидоуглеродистых огнеупоров.

Объект исследования – оксидоуглеродистые огнеупоры для футеровок сталеразливочных ковшей, используемых при производстве стали из ванадийсодержащего чугуна.

Предмет исследования – физико-химические процессы структуро- и фазообразования, происходящие при температурах эксплуатации в огнеупорных футеровках сталеразливочных ковшей.

Цель диссертационной работы – разработка состава и технологии производства корундопериклазоуглеродистых огнеупоров, применяемых в футеровках сталеразливочных ковшей при производстве стали из ванадийсодержащего чугуна.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследованы влияния особенностей вещественного состава исходного сырья на физико-механические свойства оксидоуглеродистых огнеупоров.
2. Исследованы влияния антиокислительных добавок на формирование структуры оксидоуглеродистых огнеупоров.
3. Изучены процессы, протекающие в структуре оксидоуглеродистых огнеупоров при высоких температурах.
4. Разработаны составы и технологические параметры для производства оксидоуглеродистых огнеупоров на основе корунда и периклаза.
5. Разработано защитное покрытие для огнеупорной футеровки, предотвращающее выгорание углерода при разогреве сталеразливочных ковшей.
6. Изготовлены и испытаны опытно-промышленные партии корундопериклазоуглеродистых изделий.

Испытания проведены на ООО «Никомогнеупор» и ОАО «Нижнетагильский металлургический комбинат» (г. Нижний Тагил).

Научная новизна

1. Определено фазо- и структурообразование в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--C--Al}$ в интервале температур 200–1600 °С. Установлено, что металлический алюминий в составе оксидоуглеродистой шихты является не только антиоксидантом, но и определяет протекание газотранспортных химических реакций образования

карбидных и оксикарбидных соединений, изменяющих структуру огнеупорного изделия в процессе эксплуатации.

2. Установлено, что увеличение концентрации алюминия в шихте до 7,5 % и повышение температуры термообработки периклазоуглеродистых изделий до 1450 °С повышает многомодальность пористой структуры изделий, при этом увеличивается доля пор с радиусом от 0,005 до 4,5 мкм, что повышает коррозионную стойкость огнеупорных изделий в службе.

3. Показано, что определяющая роль в формировании металло- и шлакоустойчивой микроструктуры оксидоуглеродистых огнеупоров принадлежит процессам карбидо- и шпинелеобразования, протекающим при нагреве футеровки под действием высоких температур.

4. Показано, что процессы синтеза шпинелей нескольких генераций в тонкодисперсной части шихты при производстве и эксплуатации корундопериклазоуглеродистых изделий способствуют повышенной стойкости к разупрочнению футеровки сталеразливочных ковшей при эксплуатации.

Практическая ценность работы

На основании проведенных исследований разработана и реализована технология изготовления корундопериклазоуглеродистых огнеупоров (КПУ) в промышленных условиях. Огнеупоры имеют физико-механические свойства на уровне продукции ведущих зарубежных производителей, а по ряду показателей (предел прочности образцов при сжатии, изменению физико-механических свойств образцов до и после коксования) превосходят импортные и отечественные аналоги.

Разработан состав защитного покрытия для предотвращения выгорания углерода с поверхности футеровки сталеразливочных ковшей во время технологического нагрева ковша перед эксплуатацией до 1000 °С.

Разработана технологическая инструкция на производство оксидоуглеродистых огнеупоров (ТИ 102-0-189-2004 г.), и в условиях производства ООО «Никомогнеупор» выпущены их опытно-промышленные партии, которые испытаны в конвертерном цехе ОАО «НТМК» (г. Нижний Тагил).

На защиту выносятся:

- фазо- и структурообразование в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--C--Al}$ в интервале температур 200–1600 °С;
- составы и технологические особенности производства оксидоуглеродистых огнеупоров;
- технология производства корундопериклазоуглеродистых огнеупоров для футеровки сталеразливочных ковшей.

Личный вклад автора заключается:

- в установлении физико-химических особенностей и определяющей роли процессов карбидо и шпинелеобразования в формировании структуры оксидоуглеродистых огнеупоров под действием высоких температур использования;
- в организации и проведении опытно-экспериментальных и промышленных работ по разработке и внедрению технологии производства корундопериклазоуглеродистых огнеупоров и испытании их в футеровках сталеразливочных ковшей конвертерного цеха ОАО «НТМК» (г. Нижний Тагил);
- в обобщении результатов исследований и написании диссертации и статей.

Реализация результатов работы

Достоверность результатов работы подтверждена заключением от 06.03.2007г. №184-83-464 и использованием 36 опытно-промышленных футеровок в конвертерном цехе ОАО «НТМК» в 2007 г. Стойкость опытно-промышленных футеровок на 15 % превышала стойкость серийно используемых футеровок. Дальнейшее внедрение научных разработок, изложенных в диссертации, позволило к 2010 г. повысить стойкость футеровок сталеразливочных ковшей на ОАО «НТМК» с 45 до 85 плавок.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на: – международной конференции «Технология и оборудование для производства огнеупоров» (Москва, 2007г.); – международной научно-практической конференции «Основные направления развития огнеупорного производства в условиях внедрения новых современ-

ных технологий в металлургии» (Украина, Ялта, 2007 г.); – ежегодных международных конференциях огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2009, 2010 гг.).

Публикации Основные положения диссертации опубликованы в 15 статьях, из них 14 – в изданиях, рекомендованных ВАК, получен патент РФ № 2356869.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, основных выводов по работе, библиографического списка из 105 наименований и двух приложений. Работа изложена на 139 страницах, содержит 48 рисунков и 78 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы и актуальность работы, сформированы цель работы, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе изложен аналитический обзор основных физико-химических технологических особенностей формирования структуры оксидоуглеродистых огнеупоров. Проведен сравнительный физико-химический и технологический анализ сырья разных производителей. Отмечены особенности физико-химических характеристик применяемых материалов, прослежено влияние качества исходных материалов на свойства огнеупоров и продолжительность их эксплуатации. Проанализированы процессы взаимодействия углерода с оксидами магния, алюминия, кремния. Отмечено, что срок службы оксидоуглеродистых огнеупоров определяется факторами термического и химического износов. Присутствие оксидных соединений ванадия в продуктах плавки вызывает сильный износ футеровки и снижает ее стойкость.

Вторая глава содержит описание основных методов исследования лабораторных и промышленных образцов оксидоуглеродистых огнеупоров.

В третьей главе экспериментально подтверждено влияние исходных материалов на свойства огнеупоров и продолжительность эксплуатации в футеровках сталеплавильных ковшей.

Влияние чистоты материалов на физико-химические и служебные характеристики периклазоуглеродистых изделий исследовано на образцах, изготовленных с использованием плавленных периклазовых порошков марок FM-97 и FM-98 (производства КНР), отличающихся плотностью и содержанием MgO, CaO, SiO₂ (табл. 1).

Таблица 1 – Физико-химические показатели плавленных периклазовых порошков

Характеристики материалов	Требования для марок	
	FM-97	FM-97
Содержание оксидов, масс. %, MgO, не менее	97,00	98,00
CaO, не более	1,00	0,50
SiO ₂ , не более	1,20	1,00
Fe ₂ O ₃ , не более	0,60	1,00
Потери массы при прокаливании, %, не более	0,20	0,20
Влажность, %, не более	0,40	0,40
Плотность кажущаяся, г/см ³ , не менее	3,40	3,45

На основе порошков марок FM-97 и FM-98 изготовлены опытные изделия на технологическом оборудовании в условиях ООО «Никомогнеупор». Вещественный и зерновой состав шихты состоял из следующих сырьевых материалов: – периклазовый порошок фракций, мм: 6-3; 3-1; 1-0 и менее 0,063 (в составе 1 – FM-97, в составе 2 – FM-98); – графит марки Р-196 производства КНР; – связующее фенольное порошкообразное (СФП) марки 0125М по ТУ 2257-241-00203447-97; – алюминиевая пудра марки ПАП-1 по ГОСТ 5494-95; – этиленгликоль высшего сорта по ГОСТ 19710-83.

Несмотря на то, что физико-механические свойства формованных опытных изделий отличались незначительно (табл. 2), изделия, изготовленные с использованием периклаза марки FM-98 (№ 2), показали при испытании стойкость на 6–8 % больше, чем изделия, изготовленные с использованием FM-97 (№ 1).

Таблица 2 – Свойства ковшевых изделий опытных составов

№ соста- ва	Химический состав ковшевых изделий, масс. %						Предел прочно- сти при сжатии, Н/мм ²	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая порис- тость, %
	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	C*			
1	94,3	1,2	1,7	2,1	1,0	11,0	36,0	3,0	4,6
2	95,3	0,6	1,5	1,2	1,7	11,0	36,7	3,2	4,6

«C*» – сверх 100 %

Результаты определения поровой структуры с использованием прибора AUTOPORE 9220 представлены на рис 1–2.

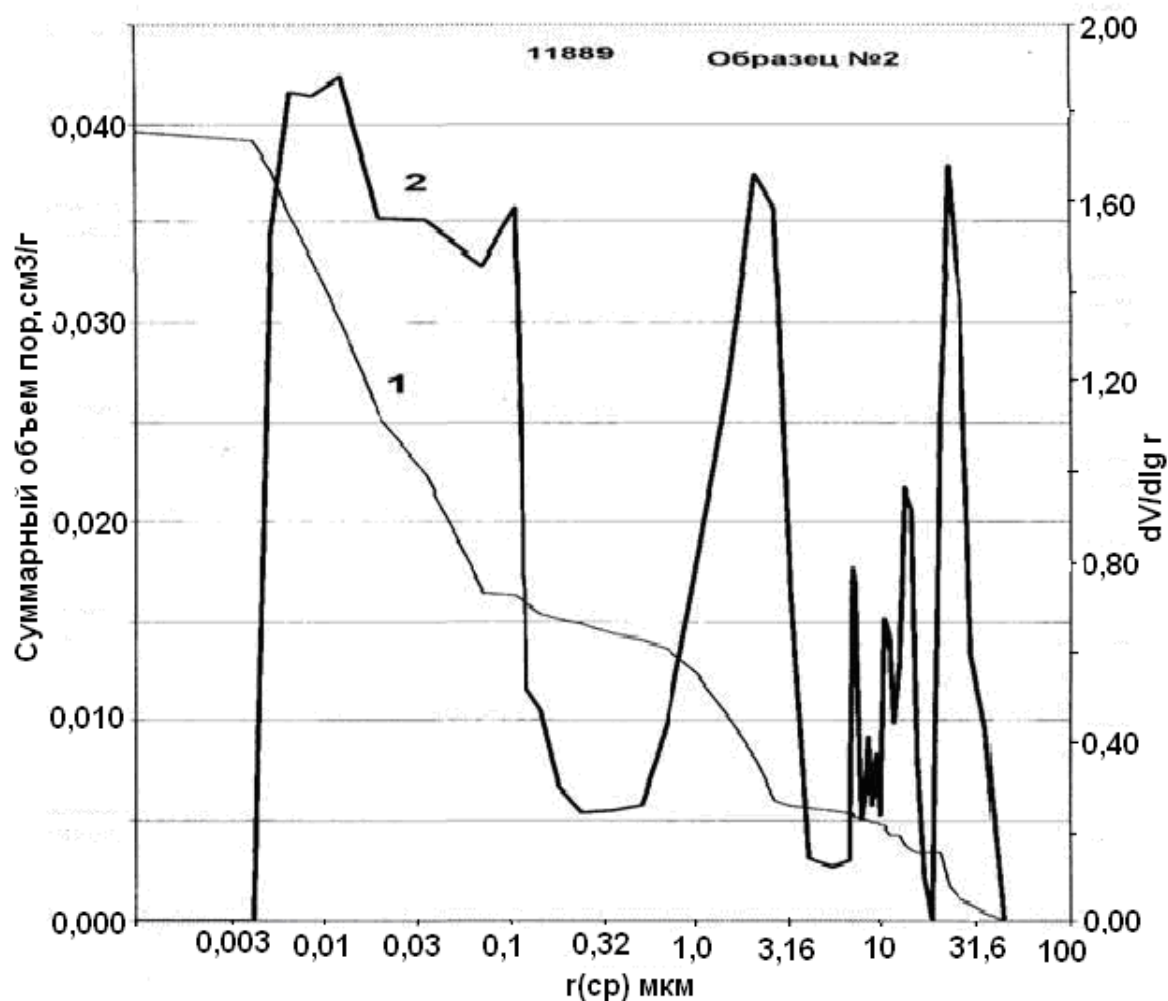


Рисунок 1 – Порограмма образца состава № 1;
1 – интегральная кривая (суммарный объем пор);
2 – дифференциальная кривая (распределение пор по размерам)

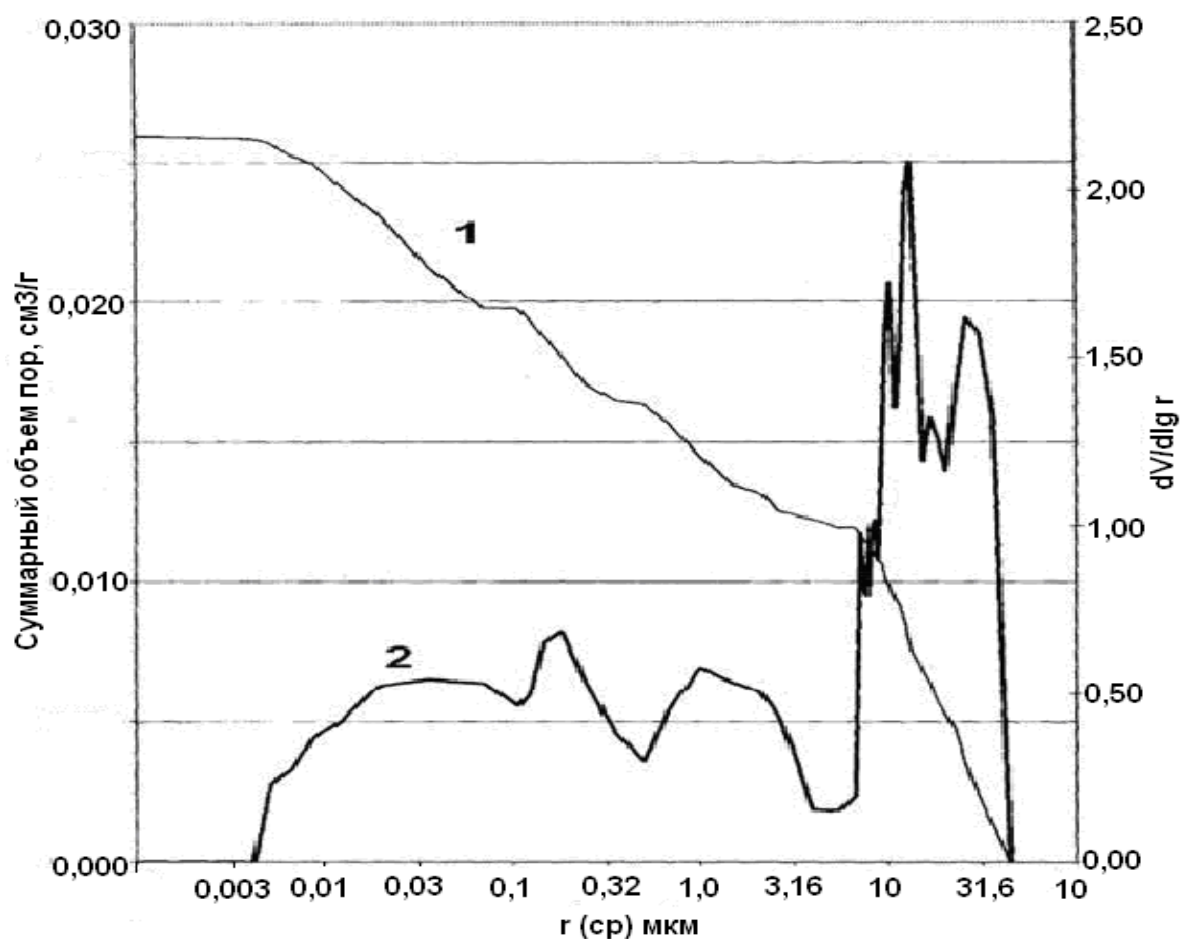


Рисунок 2 – Порограмма образца состава № 2:

1 – интегральная кривая (суммарный объем пор);

2 – дифференциальная кривая (распределение пор по размерам)

Установлено, что общий объем пор в образце состава 1 больше, чем в образце состава 2 (табл. 3). В изделиях состава 1, поры представлены главным образом размером от 30 до 50 мкм, тогда как в образце состава 2 их размер в основном находится в интервале 1,0–30 мкм.

Таблица 3 – Анализ поровой структуры исследуемых образцов

Номер состава	Суммарная поверхность пор, м²/г	Суммарный объем пор, см³/г	Объем пор, см³/г, радиусом мкм		
			≤1,0	1,0–30,0	30,0–50,0
1	0,0398	0,0426	0,0014	0,0105	0,0307
2	1,5740	0,0260	0,0063	0,0122	0,0075

Следовательно, образец 2 имеет более тонкокапиллярную структуру, чем и объясняется лучшие служебные свойства.

Установлено влияние гранулометрического и химического составов графитов на формирование структуры и свойств оксидоуглеродистых огнеупоров (табл. 4–5).

Таблица 4 – Физико-химические свойства исследуемых графитов различных марок

Показатели	Свойства графитов				
	ГЭ-1	P-196	ГТ-1	ГК-2	ЭУТ-1
Зольность, % не более	9,00	3,19	7,00	7,00	7,00
Выход летучих, %	0,34	0,37	1,50	1,00	0,90
Массовая доля SiO ₂ , %	5,00	1,93	3,34	1,74	1,65
Влажность, %	0,07	0,16	1,00	2,00	0,50
Зерновой состав, мм, %, ≤ 0,063	14,6	2,4	15,0	1,0	3,0
> 0,16	36,7	89,7	10,0	74,0	97,0
> 0,2	48,7	7,6	75,0	25,0	-

Таблица 5 – Свойства опытных изделий для футеровки сталеразливочных ковшей, изготовленные с использованием графитов марок P196 (1) и ГЭ 1 (2)

Показатели	Место установки в футеровке ковша					
	Стена		днище		усиление	
	1	2	1	2	1	2
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	41,7	40,1	40,9	39,2	44,6	42,8
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,95	2,98	3,02	2,98	3,00	3,01
Открытая пористость, %	3,9	4,2	4,1	3,7	3,1	3,1

Изделия, изготовленные с использованием графитов со сниженной зольностью, низким содержанием SiO_2 показали лучшие физико-механические и служебные свойства. Установлено, что при уменьшении содержания графита от 10 до 6 % предел прочности при сжатии опытных изделий при термической обработке, как при температуре 180 °С, так и при 1000 °С, повышается от 33,4 до 40,0 и от 22,9 до 24,6 Н/мм² (табл. 6).

Таблица 6 – Влияние содержания графита в составе шихты на свойства периклазоуглеродистых изделий

№ п/п	Физико-механические показатели	Содержание графита, %		
		6	8	10
Термическая обработка образцов при 180 °С				
1	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	40,0	37,4	33,4
2	Кажущаяся плотность, г/см ³	3,00	3,00	2,99
3	Открытая пористость, %	11,8	11,8	11,2
Обжиг образцов при 1000 °С (восстановительная среда)				
4	Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	24,6	22,7	22,9
5	Кажущаяся плотность, г/см ³	2,93	2,91	2,90
6	Открытая пористость, %	10,5	11,5	12,0

Изучено влияние металлического алюминия на формирование структуры и изменение свойств периклазоуглеродистых огнеупоров. С этой целью в шихту периклазоуглеродистого состава вводили до 7,5% металлического Al. Сформованные образцы изделий термообработывали при температурах 180–1450 °С. Установлено, что после термообработки при 180 °С, при увеличении концентрации Al снижается кажущаяся плотность образцов от 3,05 до 2,98 г/см³ и уменьшается предел прочности при сжатии от 32,6 до 27,0 Н/мм². При дальнейшем повышении температуры обработки до 800 °С максимальная прочность образцов, равная 27,0 Н/мм², получена при введении 2,5 % Al.

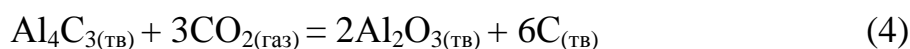
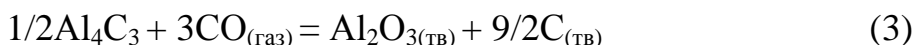
Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1450 °С снижает прочность при сжатии до 13–15 Н/мм² и увеличивает открытую пористость от 6–7 до 13–14%, при этом, вместо усадки, наблюдался рост образцов на 0,5 %.

Во время эксплуатации при высоких температурах в периклазоуглеродистых изделиях происходит восстановление MgO до газообразного состояния по реакциям:



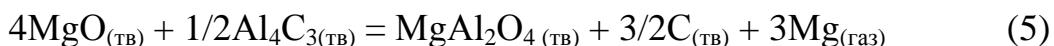
Реакция формирует плотную зону вторичного периклаза в поверхностных слоях изделий (так называемая «белая зона»).

Антиоксидант – металлический алюминий – формирует в структуре изделий в диапазоне температур от 298 до 2000 °С, в восстановительных условиях, карбид алюминия Al₄C₃. Присутствие в газовой среде CO и CO₂ вызывает распад карбида алюминия по реакциям:

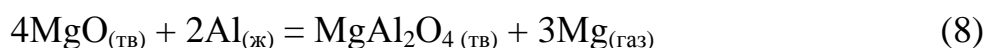


Карбид алюминия образуется в порах изделий. Изменение объема при протекании реакции (3) составляет около 9%, если принять плотность исходных материалов 2,70 и 2,25 г/см³. Прочность периклазоуглеродистых огнеупоров с появлением в их структуре карбида алюминия увеличивается.

При высоких температурах (от 800 до 1450 °С) в периклазоуглеродистых изделиях появляется шпинель MgO·Al₂O₃. Возможны два варианта ее синтеза. Первый – формирование шпинели при высокой температуре при разложении Al₄C₃ по реакциям:



Реакция (5) сопровождается усадкой (36 %), а реакции (6 и 7) ростом (50 и 10 %, соответственно). Второй – образование шпинели по реакциям:





Синтез шпинели по реакции (8) сопровождается усадкой (36 %), а по реакции (9), значительным ростом (80 %). Если в синтезе шпинели по реакции (9) принимает участие O_2 , то объем увеличивается меньше (30 %), и реакция протекает по уравнению (10):



Синтез шпинели по реакциям (7) и (10) происходит вблизи или на поверхности изделий. Реакция (8) может протекать при всех температурах, а образование шпинели возможно, как на поверхности, так и в структуре изделий. Синтез шпинели по реакции (9) интенсифицируется вследствие появления СО при взаимодействии MgO и углерода при высоких температурах по реакциям (1) и (2). Рентгенограмма периклазоуглеродистой шихты, содержащей 7,5 % Al, после термообработки при 800 °С подтверждает начало синтеза шпинели (рис. 3), количество которой увеличивается с повышением температуры.

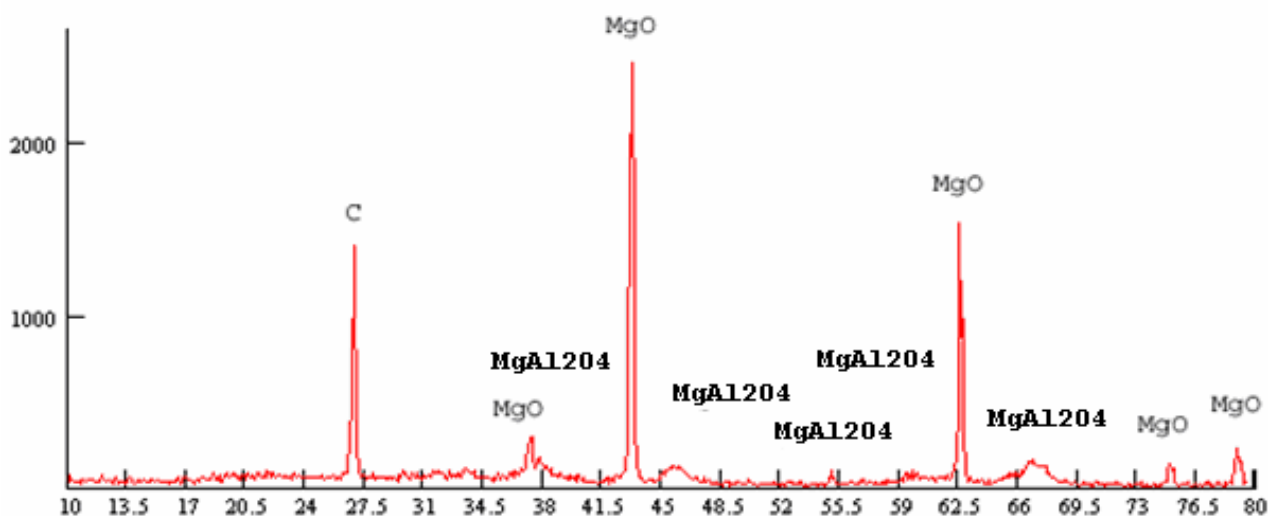


Рисунок 3 – Рентгенограмма периклазоуглеродистой шихты, содержащей 7,5 % Al, после термообработки при температуре 800 °С

При температуре термообработки 1200 °С и выше в изделиях формируется карбид алюминия и шпинель, образование которых наблюдается на поверхности зерен и в порах периклазоуглеродистых изделий. Одновременно идет процесс карбонизации смоляной связки.

Термообработанные при 180 °С периклазоуглеродистые образцы имели многомодальное распределение пор. С увеличением концентрации алюминия до 7,5 % в структуре образовалось три группы пор размером радиуса менее 0,03; до 1,0 и от 1,0 до 50,0 мкм.

Увеличение термообработки до 800 °С изменило распределение пор. Основную долю периклазоуглеродистого материала, не содержащего алюминий, составили поры радиусом 0,3 мкм, количество которых заметно возросло при введении 1,05 % Al, а при 2,5 % Al в структуре материала появились поры радиусом около 0,01 мкм, при этом доля пор радиусом 0,3 мкм резко снизилась. В образцах, содержащих 7,5 % Al и термообработанных при 800 °С, выделяются три группы пор размером 0,01, 0,3–1,0 и 10,0–31,0 мкм.

Термообработка образцов, не содержащих алюминий, при температуре 1000 °С повысило долю пор радиусом 0,005; 0,3–0,5 и 10,0–31,0 мкм. Введение Al в количестве до 2,5 % увеличило многомодальность пористой структуры материала, причем доля пор с малым радиусом заметно возросла.

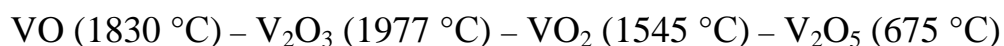
С дальнейшим увеличением концентрации Al и повышением температуры обжига до 1200 °С сохранилась многомодальность распределения пор. Доля пор радиусом от 0,005 до 0,3 мкм возросла, при этом доля пор радиусом 10,0–31,0 мкм уменьшилась.

На образцах, обожженных при 1450 °С и не содержащих Al, произошло сокращение многомодальности распределения пор. Основными становятся поры размером 1,0–31,0 мкм. С увеличением количества Al в шихте возрастает доля пор размером радиуса от 0,005 до 0,3 мкм, при этом доля пор с радиусом 10,0–31,0 мкм сокращается.

Таким образом, введение алюминия в состав шихты периклазоуглеродистых изделий способствует образованию карбидов алюминия и алюмомагниево-шпинели, синтез которых сопровождается изменением структуры огнеупора, делая ее более мелкопористой.

В четвертой главе изложены особенности эксплуатации оксидоуглеродистых изделий в футеровках ковшей конвертерного цеха ОАО «НТМК». Произ-

водство стали в конвертерном цехе предусматривает следующие технологические операции: выплавку стали моно- или дуплекс процессом из ванадийсодержащего чугуна, обработку жидкого металла, разлитого в 160-тонные ковши на установках «печь-ковш» и в «вакууматорах», с последующей разливкой на МНЛЗ. В 2004 г. футеровку сталеразливочных ковшей выполняли из периклазоуглеродистых огнеупоров, стойкость которых на начальном этапе исследований не превышала 45 плавов. В сталеразливочном ковше длительность нахождения металла составляет от 120 до 240 минут, в зависимости от марки стали и типа МНЛЗ. Основность ковшевого шлака составляет в среднем 2,8, при этом содержание оксидов ванадия в шлаке достигает 4 %. Ванадий входит в состав двух фазовых составляющих: ванадата-титаната кальция и железо-ванадиевого шпинелида. Обе фазы являются твердыми растворами сложного состава. Необходимо отметить, что в обоих ванадийсодержащих соединениях ванадий находится в трехвалентном состоянии (V^{3+}), окисляясь в дальнейшем до пятивалентного (V^{5+}). Особая роль ванадия в износе огнеупоров состоит в том, что температура плавления оксидов ванадия резко снижается по мере увеличения степени окисления:



Оксид V_2O_5 с огнеупорными оксидами MgO , Al_2O_3 , CaO образует легкоплавкие эвтектики при температурах 600, 640 и 618 $^{\circ}C$, соответственно.

Химическое взаимодействие, инфильтрация шлака в огнеупор, резкие перепады температур, механический удар при сливе стали в ковш – являются факторами, определяющими стойкость футеровки ковша. Под действием указанных факторов происходит растрескивание огнеупоров и, как следствие, пропитка их металлом и шлаком, окисление углерода, эрозия и отслоение безуглеродистого слоя. Наибольший износ огнеупорной футеровки сталеразливочного ковша происходит в шлаковом поясе, в месте падения струи расплавленного металла и в зоне аргонного продувочного узла. С целью повышения стойкости футеровок возникла необходимость разработки оксидуглеродистых ог-

неупоров, способных выдержать условия эксплуатации в конвертерном цехе ОАО «НТМК».

В пятой главе описывается разработка состава и технологии производства оксидноуглеродистых изделий в условиях ООО «Никомогнеупор» для футеровки ковшей, используемых при выплавке стали из ванадийсодержащего чугуна в конвертерном цехе. При разработке вещественного состава оксидоуглеродистых огнеупоров были выбраны следующие основные направления: подбор основного вещественного состава; подбор антиоксиданта; исследование роли углеродистого каркаса в структуре оксидоуглеродистых огнеупоров.

В результате изучения эксплуатации футеровок было установлено, что в шлаковом поясе футеровки должны использоваться периклазоуглеродистые изделия, в зоне стен и днища использование данных огнеупоров не позволило повысить стойкость футеровки.

Для разработки составов оксидоуглеродистых огнеупоров использовали материалы, указанные в табл. 7: плавный периклазовый порошок FM-97, порошки марок: – шпинельный плавный порошок ПППП, –периклазошпинельный плавный порошок ПППШП, –периклазошпинельный плавный порошок ПППП и электрокорунд белый марки 24А.

В качестве постоянных компонентов применяли графит китайского производства марки Р-196, порошковое фенольное связующее СФП 0125М по требованиям ТУ 3357-241-00203447-97, этиленгликоль высшего сорта по ГОСТ 19710-83. Составы и свойства оксидоуглеродистых огнеупоров приведены в табл. 7–8.

В результате лабораторных исследований было установлено, что лучшие физико-механические характеристики имели образцы состава 2, который включает сочетание корунда и периклаза. Указанный состав был использован для дальнейших разработок. Для получения изделий с прочным углеродистым каркасом в состав 2 дополнительно вводили высокотемпературный пек, положительное влияние которого на процессы формирования высокопрочного углеродистого каркаса было подтверждено лабораторными испытаниями.

Таблица 7 – Составы шихт опытных образцов

Исходные материалы, Фракции, мм.	Содержание компонентов в составах 1-7, %,						
	1	2	3	4	5	6	7
Периклаз FM-97, 3-6	10,0	-	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Периклаз FM-97, 1-3	54,0	-	44,0	-	10,0	-	-
Периклаз FM-97, 0-1	10,0	-	-	10,0	-	10,0	10,0
Периклаз FM-97, ≤ 0,063	14,0	7,5	14,0	14,0	-	14,0	14,0
Шпинель ППШП, 1-3	-	-	10,0	-	-	-	-
Шпинель ППШП, 0-1		-	10,0	-	-	-	-
Шпинель ППШП, ≤ 063		-	-	-	14,0	-	-
Шпинель ППШГП, 0,5-3				54,0	54,0	-	-
Шпинель ПШП, 0,5-3	-	-	-	-	-	54,0	54,0
Электрокорунд, 25 А, 3-6	-	13,0	-	-	-	-	-
Электрокорунд, 25А, 1-3	-	50,0	-	-	-	-	-
Электрокорунд, 25А, 0-1	-	10,0	-	-	-	-	-
Электрокорунд, 25А, ≤ 0,063	-	7,5	-	-	-	-	-
Постоянные компоненты, %	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0	12,0

Таблица 8 – Свойства опытных образцов составов 1-7

	1	2	3	4	5	6	7
Свойства опытных образцов после термообработки при 180 °С							
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	35,6	36,9	23,5	24,6	24,6	34,2	24,0
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,9	2,9	2,8	2,8	2,8	2,9	2,8
Открытая пористость, %	6,3	6,9	8,0	9,2	9,1	10,2	10,0
Свойства опытных образцов после термообработки при 1000 °С							
Предел прочности при сжатии, Н/мм ²	11,4	16,4	6,6	5,9	6,6	9,8	6,8
Кажущаяся плотность, г/см ³	2,9	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
Открытая пористость, %	13,1	11,3	9,6	11,3	11,7	11,7	12,3
Изменение содержания С, %	10,0	8,8	9,8	10,0	9,0	10,0	10,0
Шлакоустойчивость, %	86,0	92,9	88,6	88,6	88,6	85,8	88,6

На основании полученных результатов в условиях ООО «Никомогнеупор» изготовлены опытные партии корундопериклазоуглеродистых изделий с ис-

пользованием гидравлических прессов «Сакми», а так же прессов с дугостаторным приводом марки Ф-1738. Состав шихты опытных партий представлен в табл. 9.

Таблица 9 – Состав шихты оксидоуглеродистых огнеупоров

№ п\п	Используемые материалы	Содержание, %
1	Электрокорунд белый 24А, фракции, мм, 3-6	15,0–16,0
2	Электрокорунд белый 24А, фракции, мм, 1-3	45,0–50,0
3	Электрокорунд белый 24А, фракции, мм, 0-1	6,0–12,0
4	Электрокорунд белый 24А, фракции, мм, $\leq 0,063$	7,0-9,0
5	Периклаз FM-97, фракция, мм, $\leq 0,063$	7,0–9,0
6	Графит Р-196	5,0
7	Пек высокотемпературный	1,0
8	ПАП-1	1,0
9	СФП 0125М	3,0
10	Этиленгликоль	0,9–1,1

После термообработки при 180 °С опытные изделия имели показатель предела прочности при сжатии 53 Н/мм², что выше значения аналогичного показателя у периклазоуглеродистых изделий, изготовленных в указанный период, – 44,1 Н/мм². При этом открытая пористость опытных и периклазоуглеродистых изделий не превышала 6 %. Изделия были испытаны в футеровках сталеразливочных ковшей. Участки футеровок из опытных огнеупоров имели равномерный износ, остаточная толщина опытных изделий превышала, в среднем, на 20 % остаточную толщину серийной продукции.

В условиях конвертерного производства сталеразливочные ковши подаются под плавку после разогрева до 1000 °С, что приводит к выгоранию углерода с поверхности футеровки. Для защиты футеровки от выгорания было разработано защитное покрытие. В состав защитного покрытия входила огнеупорная

глина, полифосфат натрия, кальцинированная сода. Разработанное защитное покрытие повысило стойкость огнеупорной футеровки на 3–5 плавов.

В шестой главе изложены результаты изготовления опытно-промышленных партий корундопериклазоуглеродистых изделий в условиях ООО «Никомогнеупор» и испытания их в сталеразливочных ковшах конвертерного цеха ОАО «НТМК». Корундопериклазоуглеродистые изделия были изготовлены из шихты, состав которой приведен в табл. 8, с использованием вместо СФП 0125М и этиленгликоля комплексного связующего «Nexion» в количестве 4,5 %. Изделия отличались повышенными качественными характеристиками, в сравнении с серийными периклазоуглеродистыми и изделиями поставки других поставщиков. По завершению эксплуатации было установлено, что изделия марки КПУ не имели значительного износа, отсутствовали термические трещины футеровки. Остаточная толщина футеровки, изготовленной из опытных изделий, составила 80–90 мм. На сравнительных периклазоуглеродистых изделиях и на оксидоуглеродистых изделиях фирмы Дюферко остаточная толщина футеровки составила от 40 до 60 мм. Максимальный износ изделий КПУ за плавку составил 1,3–2,3 мм против 1,6–2,6 мм у сравнительных огнеупорных изделий.

В течение 2007 г. в конвертерном цехе ОАО «НТМК» было испытано 36 футеровок, с использованием на участке падения струи металла, изделий марки КПУ производства ООО «Никомогнеупор». Средняя стойкость футеровок составила 62 плавки (без ремонта), а экономический эффект от проведенной работы составил 18 908 тыс. рублей. С учетом использования результатов данных исследований, стены футеровок сталеразливочных ковшей изготавливались с использованием корундопериклазоуглеродистых изделий, что позволило повысить стойкость сталеразливочных ковшей к 2010 г. до 85 плавов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Определено фазо- и структурообразование в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--C--Al}$ при различных температурах. Термодинамически обосновано и экспериментально подтверждено образование и существование соединений: шпинели, карбида алюминия и корунда в интервале температур 800–1450 °С, наличие которых обеспечивает повышение показателей технических свойств корундопериклазоуглеродистых изделий.

2. Выявлена роль антиоксиданта Al в составе оксидоуглеродистого огнеупора, заключающаяся в том, что он участвует в химических реакциях, связывая углерод в карбид (Al_4C_3) и оксикарбиды (Al_2OC , $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$) и повышает тем самым устойчивость углеродистой составляющей к окислению в составе огнеупорного изделия.

3. Экспериментально установлено, что карбид алюминия образующийся в микроструктуре корундопериклазоуглеродистого огнеупора, разлагается при температуре выше 1450 °С с образованием термодинамически более устойчивых фаз – корунда, углерода и шпинели, изменяющих микроструктуру изделий. При этом доля тонкокапиллярных пор радиусом менее 30 мкм резко возрастает, что способствует повышению устойчивости изделий к металлургическому шлаку.

4. Установлено, что шпинелеобразование в процессе использования огнеупоров является целесообразным, поскольку повышается плотность и коррозионная устойчивость корундопериклазоуглеродистых огнеупоров. Более высокие свойства огнеупоров достигаются при использовании комплексной тонкомолотой составляющей шихты, содержащей оптимальное количество глинозема и магнезимального компонентов, в отношении 1:1, а также оптимальное количество металлического алюминия в качестве антиоксиданта.

5. Разработано защитное покрытие, препятствующее выгоранию углеродистой составляющей корундопериклазоуглеродистых огнеупоров, которое рекомендуется использовать на стадии разогрева футеровки ковша, что дополнительно, способствует увеличению стойкости на 3–5 плавов.

6. На ООО «Никомогнеупор» выпущены опытно-промышленные партии корундопериклазоуглеродистых огнеупоров марки КПУ для футеровки сталеразливочного ковша конвертерного производства ОАО «НТМК». Разработанные корундопериклазоуглеродистые изделия по физико-химическим и термодинамическим свойствам не уступают зарубежным и отечественным аналогам и имеют следующие свойства: предел прочности при сжатии $70,0 \text{ Н/мм}^2$, открытую пористость 2,8 %, содержание оксидов, масс. %: Al_2O_3 – 79,6; MgO – 5,65; C – 10,1. Разработана технологическая инструкция ТИ 102-0-189-2004 по производству корундопериклазоуглеродистых огнеупоров. Экономический эффект от проведенной работы составил 18 908 тыс. рублей.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях
в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Вислогузова Э.А., **Серова Л.В.**, Чудинова Е.В. Роль процессов шпинеле-и карбидообразования в оксидоуглеродистых огнеупорах для сталеразливочных ковш // Сталь. – 2011. – № 1. – С. 22–24.

2. **Серова Л.В.**, Кащеев И.Д., Чудинова Е.В. Влияние процессов шпинеле и карбидообразования на формирование структуры оксидоуглеродистых огнеупоров // Новые огнеупоры. – 2010. – № 4. – С. 58.

3. Вислогузова Э.А., Кащеев И.Д., **Серова Л.В.**, Хороших М.А. Корундопериклазоуглеродистые огнеупоры для футеровки сталеразливочных ковшей // Новые огнеупоры. – 2010. – № 1. – С. 7–10.

4. Петренко Ю.П., Вислогузова Э.А., **Серова Л.В.** Зависимость стойкости футеровок сталеплавильных ковшей от показателей качества огнеупоров // Новые огнеупоры. – 2008. – № 6. – С. 6–8.

5. **Серова Л.В.**, Чудинова Е.В. Исследование оксидоуглеродистых огнеупоров – направление выработки требований к поставщикам // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – № 6. – С. 27–32.

6. **Серова Л.В.**, Хороших М.А. Роль петрографического исследования огнеупоров в прогнозировании стойкости футеровок тепловых агрегатов // Огне-

упоры и техническая керамика. – 2008. – № 5. – С. 37–38.

7. Кашеев И.Д., **Серова Л.В.**, Чудинова Е.В. Зависимость служебных свойств углеродосодержащих материалов от процессов шпинелеобразования, протекающих в структуре огнеупора во время использования // Новые огнеупоры. – 2007. – № 12. – С. 65.

8. Кашеев И.Д., Земляной К.Г., Вислогузова Э.А., **Серова Л.В.** Исследование углеродсодержащих огнеупоров для агрегатов сталеплавильного производства // Новые огнеупоры. – 2007. – № 10. – С. 22–26.

9. Кашеев И.Д., Вислогузова Э.А., Земляной К.Г., **Серова Л.В.** Исследование углеродсодержащих огнеупоров // Новые огнеупоры. – 2007. – № 3. – С. 36–37

10. Кашеев И.Д., **Серова Л.В.** Взаимодействие алюминия с компонентами периклазоуглеродистых изделий // Новые огнеупоры. – 2006. – № 4. – С. 118–120.

11. Вислогузова Э.А., Протасов В.В., Васенин И.А., **Серова Л.В.**, Чудинова Е.В. Разработка новых видов оксидоуглеродистых огнеупоров для футеровок сталеразливочных ковшей // Новые огнеупоры. – 2005. – № 8. – С. 14–15.

12. Вислогузова Э.А., Протасов В.В., **Серова Л.В.**, Чудинова Е.В. Формирование оксидоуглеродистых футеровок для сталеразливочных ковшей // Сталь. – 2005. – № 6. – С. 67.

13. Вислогузова Э.А., **Серова Л.В.**, Лыжин А.Г. Новые направления в применении огнеупоров в ОАО НТМК // Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 98–99.

14. Протасов В.В., **Серова Л.В.**, Вислогузова Э.А. Разработка и освоение новых видов огнеупоров на огнеупорном производстве НТМК // Новые огнеупоры. – 2003. – № 9. – С. 6–8.

в других изданиях:

– **Серова Л.В.**, Зарихина Л.В., Чудинова Е.В. Использование оксидоуглеродистых огнеупоров в сталеразливочных ковшах в условиях Нижнетагильского ме-

таллургического комбината // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2007. – № 9. – С. 70-72.

– Пат. № 2356869, Российская Федерация, С04В 35/103, С04В 35/65 «Оксидоуглеродистый огнеупор» / Кашеев И.Д., Земляной К.Г., Вислогузова Э.А., Серова Л.В., Чудинова Е.В., заявленный 27.08.2007, опубликованный 13.01.2009.

Подписано в печать

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Плоская печать

Тираж 150 экз.

Заказ №

Редакционно-издательский отдел